45879

Zur Kenntnis des Cyanamids.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Friedrich Alexander Gollmann

aus Kreuzburg.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der Promotion: 10. November 1911.

Diss. Berlin 1911.

Referenten:

Prof. Dr. **E. Fischer.**
Prof. Dr. **W. Nernst.**

Emil Ebering, Verlagshandlung, Berlin NW., Mittelstr. 39.

Meinen Eltern.

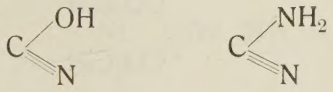
Theoretischer Teil.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0136

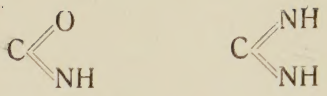
Das Cyanamid gehört zu den Verbindungen, deren Darstellung in eine verhältnismäßig frühe Zeit der organisch-chemischen Synthese fällt. Es wurde zuerst von Bineau im Jahre 1838 aus Chlorcyan und Ammoniak erhalten. 1851 wiesen dann die beiden italienischen Forscher Cloëz und Cannizzaro[1] nach, daß das dabei entstehende feste Reaktionsprodukt kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Ammoniumchlorid und einer Verbindung von der Formel CH_2N_2 ist, die man ohne Schwierigkeit vom Salmiak trennen und in reinem Zustande gewinnen kann. Später sind noch eine ganze Reihe von Bildungs- und Darstellungsmethoden aufgefunden worden, so daß das Cyanamid heute ein verhältnismäßig leicht zugänglicher Körper ist.

Für eine Verbindung von der Formel CH_2N_2 und den Eigenschaften des Cyanamids lassen sich zwei Strukturmöglichkeiten diskutieren: Entweder kann man sie von der normalen Cyansäure ableiten durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen die Amidgruppe:



oder von der Isocyansäure durch Austausch des Sauerstoffatoms gegen die Imidgruppe:

1. Compt. rend. XXXII, 62. A. 78, 229.

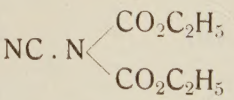


Erstere Ableitung berechtigt zu dem Namen Cyanamid, letztere zu der Bezeichnung Carbodiimid. Existenzfähig ist offenbar nur e i n e Verbindung, und alle ihre chemischen Umsetzungen lassen sich in befriedigender Weise durch die Formel des Cyanamids erklären; nur einige wenige Reaktionen haben sehr wahrscheinlich den Uebergang in die Imidform zur Voraussetzung.

Das Cyanamid bildet farblose, schöne Kristalle, deren Schmelzpunkt mit 40° nicht ganz richtig angegeben ist. Ein sorgfältig gereinigtes Präparat schmilzt scharf bei 46°.

In chemischer Beziehung zeigt das Cyanamid eine Doppelnatur: es verhält sich sowohl wie eine schwache Base, indem es mit starken Säuren kristallinische, verhältnismäßig leicht zersetzliche Salze bildet — als auch wie eine schwache Säure, denn seine Wasserstoffatome lassen sich durch Metallatome, z. B. Silber, ersetzen.

Auch Alkyl- und Acylreste vermögen substituierend in das Molekül des Cyanamids einzutreten. Unter den auf diese Weise entstehenden Verbindungen ist z. B. der Cyanimidodicarbonsäureester



zu erwähnen, der von Bäßler[2] entdeckt worden ist und den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bildet.

---

2. J. pr. (2) 16, 134.

Bäßler hat den Ester nach einer sehr umständlichen und wenig ergiebigen Methode, nämlich durch 8—12tägige Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriumcyanamid in ätherischer Suspension erhalten.

Es war daher die nächste und wichtigste Aufgabe, eine rationellere Darstellungsweise auszuarbeiten. Dies gelang durch eine passende Anwendung der Schotten-Baumannschen Benzoylierungsmethode, indem man einfach eine gekühlte wässerige Lösung von Cyanamid abwechselnd mit Alkali und Chlorkohlensäureester bis zur Beendigung der Reaktion versetzt. Die Ausbeute beträgt freilich nur 23 % und hat sich in keiner Weise verbessern lassen; dafür nimmt die Darstellung aber nur drei Stunden in Anspruch, und man erhält aus 15 g Cyanamid mit Sicherheit 15 g Ester.

Die Carboxymethylierung des Cyanamids läßt sich in gleicher Weise durchführen. Sie ist experimentell sogar einfacher und bequemer, und die Ausbeute an Reaktionsprodukt beträgt hier 53 %.

Beide Ester sind recht umsetzungsfähig, wie folgende Versuche lehren.

Zunächst war es von Interesse zu erfahren, wie sie sich bei der Behandlung mit Phosphorpentoxyd verhalten, denn man durfte hoffen, hierbei nach der Reaktion

$$NC \cdot N\begin{cases} COOC_2H_5 \\ CO|OC_2H_5 \end{cases} = NC \cdot NCO + 2C_2H_4 + CO_2 + H_2O$$

zu dem noch unbekannten, sehr interessanten Cyanisocyanat zu gelangen. Das Resultat war indessen ein anderes und zwar überraschendes: es wurde Carboxäthyl- bezw. Carboxymethylisocyanat erhalten.

Ersterer Körper ist bereits auf einem anderen Wege, nämlich durch Spaltung des Stickstofftricarbonsäureesters mit Phosphorpentoxyd, von O. Diels und B. Wolf[3] dargestellt worden: unter Abspaltung von Kohlendioxyd, Aethylen und Wasser entsteht hierbei Carboxäthylisocyanat als wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem Cyanatgeruch:

$$N\begin{cases}COOC_2H_5\\ CO\,OC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{cases} = OC:N.COOC_2H_5 + CO_2 + 2C_2H_4 + H_2O$$

Dasselbe Spaltungsprodukt liefert der Cyanimidodicarbonsäureester:

$$NC.N\begin{cases}COOC_2H_5\\ \\ COOC_2H_5\end{cases} \longrightarrow OC:N.COOC_2H_5;$$

doch konnte merkwürdigerweise ein weiteres Spaltungsprodukt trotz vieler Versuche nicht ermittelt werden, so daß dahingestellt bleiben muß, in welcher Weise die Reaktion verläuft.

Das in analoger Weise entstehende Carboxymethylisocyanat unterscheidet sich von der entsprechenden Aethylverbindung in mehrfacher Hinsicht: Es hat, wie vorauszusehen, einen niedrigeren Siedepunkt, sein Geruch ist noch heftiger und seine Empfindlichkeit gegen den Wasserdampf der Luft noch größer als die der Aethylverbindung; auch bleibt es beim Aufbewahren nicht unverändert, sondern verwandelt sich bald in eine weiße, kristallinische Masse, die sehr wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt darstellt.

---

3. B. 39. 1, 686.

Als Isocyanat addiert es in ätherischer Lösung Anilin unter Bildung des noch unbekannten Phenylallophansäuremethylesters:

$$OCN \cdot COOCH_3 + C_6H_5NH_2 = CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHCOOCH_3\end{matrix} —$$

An zweiter Stelle wurde die Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf die beiden Ester untersucht. Sie lösen sich darin unter Wärmeentwicklung auf, und aus der Lösung scheiden sich beim Eindunsten die Ammoniumsalze der entsprechenden Cyanamidoameisensäureester aus. Die Einwirkung scheint jedoch insofern verschieden zu verlaufen, als im ersteren Falle noch die Bildung von Urethan nachgewiesen werden konnte, die bereits Bäßler[4] vermutete:

$$NC \cdot N\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + 2NH_3 =$$

$$= NC \cdot N\begin{matrix}NH_4\\COOC_2H_5\end{matrix} + CO\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Die Entstehung der entsprechenden Verbindung war im zweiten Falle nicht nachweisbar, so daß hier die Einwirkung gemäß der Gleichung verlaufen dürfte:

$$NC \cdot N\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix} + NH_3 + H_2O =$$

$$= NC \cdot N\begin{matrix}NH_4\\COOCH_3\end{matrix} + CO_2 + CH_3OH .$$

4. J. pr. (2) 16, 162.

Xine recht eigentümliche Spaltung erleidet das Ammoniumsalz des Aethylesters beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd. Es bildet sich nämlich Urethan und eine wasserhelle, stechend nach Eisessig riechende Flüssigkeit, aus der sich nach ungefähr $^1/_2$stündigem Stehen an der Luft Allophansäureäthylester ausscheidet.

Die Spaltung verläuft offenbar derart, daß das Ammoniumsalz primär in Cyanamid und Urethan gespalten wird:

$$NC \cdot N\begin{matrix}NH_4\\COOC_2H_5\end{matrix} = NC \cdot NH_2 + CO\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Ein Teil des Urethans zerfällt dann unter den Versuchsbedingungen in Alkohol (bezw. Aethylen und Wasser) und Cyansäure, woher sich der eigentümliche Geruch nach Eisessig erklärt:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\O_2CH_5\end{matrix} = HCNO + C_2H_5OH,$$

und die Cyansäure vereinigt sich mit noch nicht zersetztem Urethan zu Allophansäureäthylester:

$$HCNO + CO\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix} = CO\begin{matrix}NH_2\\NHCOOC_2H_5\end{matrix}$$

Aus beiden Ammoniumsalzen lassen sich mit verdünnten Säuren die Ester

$$NCN\begin{matrix}H\\COOC_2H_5\end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad NCN\begin{matrix}H\\COOCH_3\end{matrix}$$

erhalten. Der Aethylester ist, wie schon Bäßler[5] ermittelt hat, eine ölige, sirupdicke, blaßgelb gefärbte Flüssigkeit von stark saurer Reaktion und brennendem Geschmack. Er zerfällt äußerst leicht unter Bildung bald amorpher, bald kristallinischer Zersetzungsprodukte, deren chemische Natur indessen nicht näher aufgeklärt wurde.

Der Methylester ist der Aethylverbindung sehr ähnlich.

Weiterhin wurde die Einwirkung von Anilin und Phenylhydrazin auf den Cyanimidodicarbonsäureester studiert.

Der Ester ist in Anilin unter Wärmeentwicklung löslich und verwandelt sich dabei in Phenylurethan:

$$NC.N\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2 \longrightarrow CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Außerdem bildet sich noch eine sirupdicke, gelbe Masse, die sehr wahrscheinlich das Anilinsalz des Cyanamidoameisensäureäthylesters

$$NC.NH.COOC_2H_5.NH_2C_6H_5$$

enthält. Es gelang jedoch nicht, dasselbe in reinem Zustande zu isolieren.

Analog gestaltet sich die Einwirkung von Phenylhydrazin. Es entsteht der Aethylester der β-Phenylhydrazidoameisensäure:

$$NC.N\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5.NH-NH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5.NH-NH.COOC_2H_5$$

5. J. pr. (2) 16, 153.

und das Phenylhydrazinsalz des Cyanamidoameisensäureäthylesters:

$$NC.NH.CO_2C_2H_5.NH_2.NH.C_6H_5,$$

das aber gleichfalls nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Ueberblickt man die bisher beschriebenen Umsetzungen, so fällt auf, daß immer eine Carboxylgruppe des Diäthyl- bezw. Dimethylesters abgespalten wird. Hieraus geht in Analogie mit dem Verhalten der zweibasischen Säuren der Malonsäurereihe hervor, daß in den Estern die beiden Carboxylgruppen an dasselbe Stickstoffatom gebunden sind, daß ihre Konstitution also wirklich, wie bisher stillschweigend angenommen worden ist, der Formel:

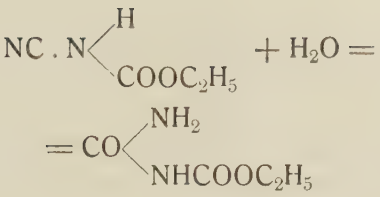
$$NC \cdot N\begin{<}COOR\\COOR\end{>}$$

entspricht.

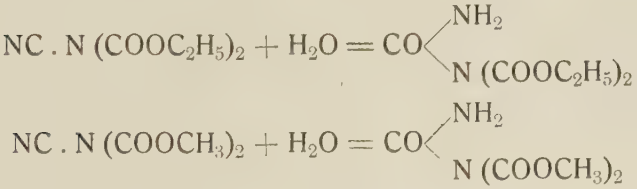
Eine weitere Bestätigung hierfür liefert auch die Einwirkung verdünnter Säuren auf den Diäthylester. Kocht man ihn längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, so erhält man Allophansäureäthylester als weißen, kristallinischen Niederschlag. Seine Bildung läßt sich so erklären, daß auch hier zunächst eine Carboxylgruppe abgespalten wird und der Rest mit einem zweiten Molekül Wasser reagiert:

$$NC \cdot N\begin{<}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{>} + H_2O =$$

$$= NC \cdot N\begin{<}H\\COOC_2H_5\end{>} + CO_2 + C_2H_5OH$$



Ganz anders verläuft die Einwirkung von starker Salz- und Schwefelsäure: es tritt keine Spaltung ein, sondern ein Molekül Wasser wird unter Bildung von unsymmetrischen Dicarboxalkylharnstoffen aufgenommen:



Es zeigt sich hier die Aehnlichkeit der Ester mit dem Cyanamid, das ja bekanntlich durch die Einwirkung von Säuren gleichfalls in Harnstoff übergeführt wird.

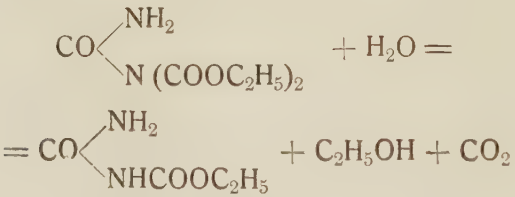
Die unsymmetrischen Dicarboxalkylharnstoffe sind schön kristallisierende Verbindungen von schwach süßem Geschmack. Sie zeigen in Schmelzpunkt und Löslichkeit ähnliche Unterschiede wie die Ester, aus denen sie erhalten werden.

Man kann sie auch von der Stickstofftricarbonsäure

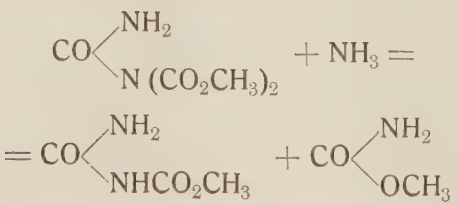
ableiten, indem in dieser die Wasserstoffatome zweier Carboxylgruppen durch die Aethyl- bezw. Methylgruppe und

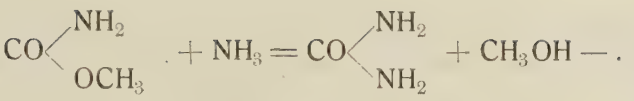
die Hydroxylgruppe der dritten Carboxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt werden. Legt man eine solche Anschauung zugrunde, so erscheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, diese acylierten Harnstoffe durch Einwirkung von Ammoniak in das Triamid der Stickstofftricarbonsäure überzuführen:

Der Versuch hat indessen diese Erwartung nicht bestätigt: Von wässrigem wie flüssigem Ammoniak werden beide Ester unter Bildung der betreffenden Allophansäurealkylester gespalten:



Bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak wurde außerdem die Entstehung von Harnstoff beobachtet, dessen Bildung durch die Einwirkung von Ammoniak auf primär entstehendes Urethan bezw. Carbaminsäuremethylester zurückzuführen ist:





Der günstige Erfolg der Carboxalkylierung des Cyanamids legte es nahe, auch die Alkylierung mit den neueren Hilfsmitteln zu studieren. Die Versuche zur Darstellung alkylierter Cyanamide reichen bis zum Jahre 1854 zurück. Es sind eine ganze Anzahl Methoden ausgearbeitet worden, deren Ausführung aber entweder zeitraubend und mühsam ist[6], oder die als Ausgangsmaterial Substanzen benutzen, die schwierig darzustellen und nicht ohne weiteres zugänglich sind[7]. Eine Ausnahme macht vielleicht die Darstellungsweise des Amerikaners Ralph H. McKee[8], der verschiedene alkylierte Cyanamide durch Eintragen einer Lösung von Brom in Ligroin oder Essigester in eine wässerige Lösung von Cyankalium und den entsprechenden Aminen dargestellt hat.

Am einfachsten und bequemsten erschien zur Alkylierung des Cyanamids das Dimethylsulfat, das man in neuerer Zeit mit großem Erfolge ziemlich allgemein verwendet hat.

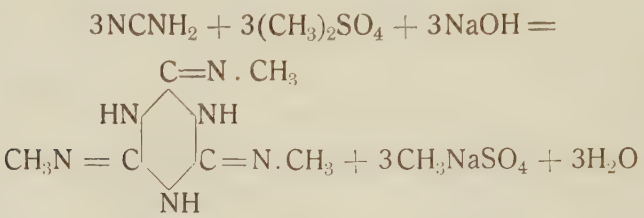
Es stellte sich heraus, daß es sich auch beim Cyanamid, sofern man es unter den richtigen Bedingungen anwendet, vortrefflich bewährt.

Arbeitet man ohne besondere Kautelen, so ist nach kurzer Zeit alles Dimethylsulfat verbraucht, und aus der Lösung scheiden sich feine, seidenglänzende Nadeln von

---

6. Cahours u. Cloëz, A. 90, 95.
   Berg, Compt. rend. 116, 887.
   Wallach, B. 32, 1873.
7. Hofmann, B. 3, 264.
8. Am. chem. J. 36, 211.
   C. 1906 (2) 1047.

Isotrimethylmelamin aus. Es ist also Monomethylcyanamid entstanden, hat sich aber unter den Versuchsbedingungen sogleich umgelagert und polymerisiert:



Die Leichtigkeit, mit der das Monomethylcyanamid dieser Metamorphose unterliegt, wird bereits von Hofmann[9] und Baumann[10] hervorgehoben, denen es infolgedessen auch nicht gelang, die gewünschte Verbindung zu erhalten.

Auch weitere Versuche mit Dimethylsulfat hatten kein wesentlich günstigeres Resultat, so daß die Gewinnung von Monomethylcyanamid nach dieser Methode nicht sehr aussichtsreich erscheint.

Dagegen gelingt es ohne Schwierigkeit, zwei Methylgruppen einzuführen und so das Dimethylcyanamid als ein farbloses Oel von sehr charakteristischem, an Fäulnisbasen erinnerndem Geruch zu gewinnen.

Es besitzt basische Eigenschaften und bildet daher, ähnlich wie Cyanamid, mit verdünnter Salzsäure ein Salz von der Formel

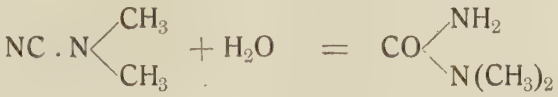
$$NCN(CH_3)_2.2HCl,$$

welches mit 1 Mol. H_2O kristallisiert.

---

9. Hofmann, B. 3, 264.
10. Baumann, B. 6, 1372.

Von 50 prozentiger Schwefelsäure wird die Cyangruppe verseift und das Dimethylcyanamid in den unsymmetrischen Dimethylharnstoff übergeführt:

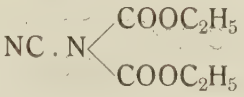


Dieser Harnstoff, der sich durch seinen süßen Geschmack und sein Kristallisationsvermögen auszeichnet, kann nunmehr auf diese einfache Weise aus leicht zugänglichen Materialien erhalten werden.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß der Versuch, das Diäthylcyanamid in analoger Weise darzustellen, nicht zum Ziel geführt hat. Selbst 24 stündiges Schütteln mit einem großen Ueberschuß an Natriumhydroxyd blieb ohne Erfolg. Das Diäthylsulfat ist eben zu Alkylierungszwecken nicht in dem Maße geeignet wie das Dimethylsulfat.

Experimenteller Teil.

Diäthylester der Cyanimidodicarbonsäure:



15 g Cyanamid werden in 500 g Wasser gelöst und dazu 77,1 g Chlorkohlensäureäthylester sowie 71,3 ccm 30 proz. Natronlauge in vier bis fünf Portionen, unter tüchtigem Schütteln und fortwährendem Kühlen durch Eiswasser hinzugefügt. Nachdem alles eingetragen ist, läßt man unter zeitweiligem Umschütteln noch $1^1/_2$ Stunden in Eiswasser stehen, extrahiert zweimal mit Aether, verdampft die ätherische Lösung und erwärmt das zurückbleibende Oel solange auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlorkohlensäureester ganz geschwunden ist. Beim Abkühlen erstarrt dann das Oel alsbald zu Kristallen vom richtigen Schmelzpunkt 33°. Ausbeute 15 g.

Zur Analyse wurde die Substanz aus wenig siedendem Methylalkohol umkristallisiert.

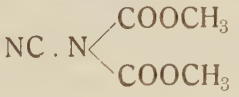
0,1788 g Subst.: 0,2969 g CO_2; 0,0868 g H_2O.
0,1559 g Subst.: 20,8 ccm N (20°, 773 mm).

Für $C_7H_{10}O_4N_2$:
Ber.: C 45,16; H 5,38; N 15,05.
Gef.: C 45,29; H 5,43; N 15,45.

Der Ester bildet lange seidenglänzende Prismen von

brennendem Geschmack und dem Schmelzpunkt 33°. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, weniger in Schwefelkohlenstoff und nahezu unlöslich in Wasser.

Dimethylester der Cyanimidodicarbonsäure:



10 g reines Cyanamid werden in 500 g Wasser gelöst und zu der in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz befindlichen Lösung eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 19 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser und 44,8 g Chlorkohlensäuremethylester allmählich hinzugegeben. Nachdem alles eingetragen ist, läßt man die Reaktionsflüssigkeit unter zeitweisem Umschütteln noch 1½ Stunden in der Kältemischung stehen, filtriert alsdann den weißen, kristallinischen Niederschlag an der Saugpumpe, wäscht ihn mit wenig kaltem Wasser aus und trocknet ihn im Vakuum über Schwefelsäure. Ausbeute 20 g.

Zur Analyse wurde die Substanz aus wenig siedendem Alkohol umkristallisiert.

0,1918 g Subst.: 0,2654 g CO_2; 0,0673 g H_2O.
0,0942 g Subst.: 14,1 ccm N (16°, 767 mm).

Für $C_5H_6O_4N_2$:
Ber.: C 37,97; H 3,79; N 17,72.
Gef.: C 37,74; H 3,93; N 17,54.

Der Ester bildet kleine, glänzende, oktaedrische Kristalle. Er schmilzt bei 96—97° und löst sich in der Kälte sehr leicht

in Chloroform, weniger leicht in Benzol und Eisessig, in der Wärme leicht in Aethyl- und Methylalkohol, aus denen er beim Erkalten in zarten federartigen Kristallaggregaten sich ausscheidet. Von Aether wird er wenig, von Wasser fast gar nicht aufgenommen. Beim Erhitzen mit Wasser wird die Verbindung zersetzt und entwickelt bereits bei etwa 70° Kohlendioxyd.

Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf den Cyanimidodicarbonsäureester. Bildung von Carboxäthylisocyanat:

$$OC:N.COOC_2H_5.$$

40 g Diäthylester werden in einem geräumigen Fraktionierkolben mit 100 g Phosphorpentoxyd innig gemischt, der Kolben, der mit einer durch Kältemischung gut gekühlten Vorlage verbunden ist, evakuiert und in einem Bade erhitzt. Bei 120° tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein, und das entstehende Isocyanat destilliert als farblose Flüssigkeit über. Man reinigt das in der Vorlage befindliche Reaktionsprodukt durch eine zweite Destillation, wobei die bei 115—116° übergehende Fraktion aufgefangen wird.

0,2664 g Subst.: 0,4099 g CO_2; 0,1070 g H_2O.
0,1496 g Subst.: 16,1 ccm N (18,4°; 777 mm).
Für $C_4H_5O_3N$:
Ber.: C 41,74; H 4,35; N 12,17.
Gef.: C 41,96; H 4,49; N 12,64.

Das Carboxäthylisocyanat bildet, wie bereits früher beschrieben worden ist[1], eine wasserhelle, ziemlich bewegliche

1. Loc. cit.

Flüssigkeit von charakteristischem, scharf stechendem Geruch. Es siedet unter 781 mm Druck bei 115—116°, wird von Aether und Aceton unverändert aufgenommen und ist auch bei längerem Aufbewahren beständig.

Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf den Cyanimidodicarbonsäuredimethylester. Bildung von Carboxymethylisocyanat:

$$OC:N.COOCH_3.$$

24 g Dimethylester werden wie beim vorigen Versuch in einem Kolben mit 100 g Phosphorpentoxyd gut gemischt, der Kolben evakuiert und in einem Bade erhitzt. Die Zersetzung tritt bei 120° ein und ist bei 150° beendet. Dabei sublimieren im absteigenden Rohr des Kolbens Kristalle, und in der durch eine Kältemischung gut gekühlten Vorlage sammeln sich 1,5 g einer farblosen Flüssigkeit, die zur Reinigung schnell zwei Mal destilliert wird. Hierbei geht nahezu die ganze Menge konstant bei 97—98° über.

0,1390 g Subst.: 0,1800 g CO_2; 0,0398 g H_2O.
0,1414 g Subst.: 16,47 ccm N (19°, 769 mm).
Für $C_3H_3O_3N$:
Ber.: C 35,64; H 2,97; N 13,86.
Gef.: C 35,32; H 3,20; N 13,49.

Das Carboxymethylisocyanat ist eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit von noch weit agressiverem Geruche als die entsprechende Aethylverbindung. Sie ist auch gegen den Wasserdampf der Luft viel empfindlicher als diese und bei längerem Aufbewahren nicht beständig, sondern ver-

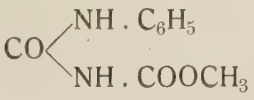
wandelt sich bald in eine weiße kristallinische Masse, die sehr wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt darstellt. Das Isocyanat siedet unter gewöhnlichem Druck bei 97—98° und wird von Aether unverändert aufgenommen.

Die oben erwähnten, in das absteigende Rohr des Kolbens sublimierten Kristalle werden aus wenig siedendem Methylalkohol umkristallisiert und bilden dann kleine oktaedrische Kristalle, die bei 96—97° schmelzen.

0,1464 g Subst.: 0,2025 g CO_2; 0,0551 g H_2O.
0,1236 g Subst.: 19 ccm N (23°, 759 mm).
Für $C_5H_6O_4N_2$:
Ber.: C 37,97; H 3,79; N 17,72.
Gef.: C 37,73; H 4,21; N 17,40.

Ein Teil des Dimethylesters entzieht sich demnach der Einwirkung des Phosphorpentoxyds.

Phenylallophansäuremethylester:



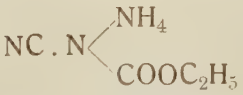
0,5 g Carboxymethylisocyanat werden in 5 ccm absoluten Aethers gelöst und zu der durch Eis gekühlten Flüssigkeit die ätherische Lösung von 0,46 g frisch destilliertem Anilin gegeben. Es scheidet sich sofort ein weißer, kristallinischer Niederschlag aus, der zur Analyse aus Alkohol umkristallisiert wurde.

0,1229 g Subst.: 0,2501 g CO_2; 0,0599 g H_2O.
0,2034 g Subst.: 25,2 ccm N (18°, 755 mm).

Für $C_9H_{10}O_3N_2$:
Ber.: C 55,67; H 5,15; N 14,43.
Gef.: C 55,50; H 5,45; N 14,14.

Die Substanz bildet lange Nadeln, die bei 143—144° schmelzen und in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind.

Einwirkung von Ammoniak auf den Diäthylester. Bildung des Ammoniumsalzes:



10 g Diäthylester werden unter guter Eiskühlung mit soviel Ammoniak (spez. Gew. 0,91) digeriert, bis alles gelöst ist und die Lösung deutlich nach Ammoniak riecht. Sie wird dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd eingedunstet und erstarrt nach mehreren Tagen zu einem Brei weißer Kristalle. Diese werden, um das entstandene Urethan zu entfernen, solange mit Aether durchgeschüttelt, bis der darin unlösliche Teil, das Ammoniumsalz, den Schmelzpunkt 107—108° zeigt. Ausbeute theoretisch.

0,1432 g Subst.: 0,1937 g CO_2; 0,0901 g H_2O.
0,1302 g Subst.: 36,11 ccm N (20°, 758 mm).
Für $C_4H_9O_2N_3$:
Ber.: C 36,64; H 6,87; N 32,06.
Gef.: C 36,51; H 7,04; N 31,75.

Das Ammoniumsalz bildet glänzende, kompakte, oktaedrische Kristalle vom Schmelzpunkt 107—108°. Es ist leicht

löslich in Wasser, Alkohol, Petroläther und Aceton, unlöslich in Aether.

Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf das Salz:

$NC.N(NH_4).COO.C_2H_5$

13 g des eben beschriebenen Ammoniumsalzes werden in einem Fraktionierkolben, der mit einer durch Kältemischung gekühlten Vorlage verbunden ist, mit der dreifachen Menge Phosphorpentoxyd gut gemischt, der Kolben evakuiert und in einem Bade erhitzt.

Bei etwa 120° und 15 mm Druck treten im Ansatzrohr weiße Kristalle auf: Unverändertes sublimiertes Ammoniumsalz.

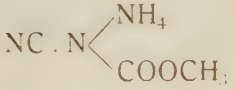
Bei 132° destilliert Urethan als wasserhelle Flüssigkeit über, die noch im Ansatzrohr kristallinisch erstarrt; die Kristalle werden später durch Erhitzen aus dem Rohr entfernt und durch den Mischschmelzpunkt als Urethan identifiziert.

Wenn die Temperatur des Bades auf 180° gestiegen ist, wird der Versuch unterbrochen. In der Vorlage hat sich eine wasserhelle, eigentümlich nach Eisessig riechende Flüssigkeit angesammelt, die nach ungefähr $^1/_2$ stündigem Stehen an der Luft Allophansäureäthylester als weißen, kristallinischen Niederschlag ausscheidet. Dieser wird auf Ton abgepreßt und aus siedendem Wasser umkristallisiert.

0,1440 g Subst.: 0,1937 g CO_2; 0,0806 g H_2O.
0,1481 g Subst.: 27,9 ccm N (23°, 764 mm).

Für $C_4H_6O_4N_2$:
Ber.: C 36,92; H 6,15; N 21,53.
Gef.: C 36,69; H 6,26; N 21,31.

Verwandlung des Cyanimidodicarbonsäuredimethylesters in das Ammoniumsalz:



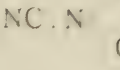
2 g des Dimethylesters werden unter Eiskühlung in Ammoniak (spez. Gew. 0,91) gelöst und die trübe, gelbliche Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Nach 24 Stunden ist sie vollständig zu langen, eisblumenartigen Kristallen erstarrt, die auf Ton gebracht und aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert werden. Ausbeute 1,2 g.

0,0879 g Subst.: 0,0980 g CO_2; 0,0486 g H_2O.
0,0757 g Subst.: 23,2 ccm N (17°, 755 mm).

Für $C_3H_7O_2N_2$:
Ber.: C 30,76; H 5,98; N 35,89.
Gef.: C 30,41; H 6,19; N 35,43.

Das Ammoniumsalz bildet, aus Methylalkohol umkristallisiert, lange, verfilzte, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 150—151°. Es ist in Wasser sehr leicht, in Essigester schwer löslich.

Methylester der Cyanamidocarbonsäure:



Der Ester wird aus dem soeben beschriebenen Ammoniumsalz erhalten, indem man dieses in wenig Wasser löst, die Lösung unter Eiskuhlung mit verdunnter Schwefelsäure versetzt, mit Aether ausschuttelt und die ätherische Lösung im Vakuum eindunstet.

Der Ester bildet ein schweres, gelbliches, gegen Lackmus neutral reagierendes Oel, das sich nach mehrtägigem Stehen in eine weiße, außerordentlich fest am Glase haftende Kristallmasse umwandelt. Diese wurde zwei Mal aus Wasser umkristallisiert, wobei Gasentwicklung eintrat; die Kristalle wurden auf Ton gebracht und im Lampfschrank getrocknet. Es sind feine Nadeln, die sich bei 195° zersetzen, ohne zu schmelzen.

Obgleich ihre Analyse zur Kenntnis der Struktur nicht führte, sei sie hier mitgeteilt:

0,1234 g Subst.: 0,1498 g CO_2; 0,0466 g H_2O.
0,1297 g Subst.: 0,1596 g CO_2; 0,0504 g H_2O.
0,0770 g Subst.: 26,2 ccm N (19°, 759 mm).

Für $C_2H_3ON_3$ (?):
Ber.: C 33,80; H 4,21; N 39,43.
Gef.: C 33,56; H 4,35; N 38,86.
C 33,11; H 4,23; N 38,86.

Einwirkung von Anilin auf den Cyanimidodicarbonsäurediäthylester. Entstehung von Phenylurethan

8 g des Diäthylesters werden in einem kleinen Destillationskolben mit 4 g frisch destilliertem Anilin übergossen. Er löst sich unter beträchtlicher Wärme- und Gasentwicklung, und die zähflüssige Lösung wird im Vakuum unter 12 mm Druck in einem Bade erhitzt. Nach einem geringen Vorlauf destilliert bei 147° Phenylurethan als wasserhelles Oel über, wobei es sich in geringem Maße unter Bildung von Phenylisocyanat zersetzt. Das Destillat verwandelt sich durch Kühlung in einer Kältemischung und Reiben mit einem Glasstabe in eine weiße Kristallmasse, die auf Ton gebracht, aus wenig siedendem Methylalkohol umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 3,6 g.

0,0975 g Subst.: 0,2332 g CO_2; 0,0601 g H_2O.
0,1619 g Subst.: 12 ccm N (21°, 763 mm).

Für $C_9H_{11}O_2N$:
Ber.: C 65,45; H 6,67; N 8,48.
Gef.: C 65,23; H 6,89; N 8,43.

Spaltung des Cyanimidodicarbonesters durch Phenylhydrazin. Entstehung der Verbindung:

$$C_6H_5.NH.NH.COOC_2H_5.$$

3 g Ester werden in 3,5 ccm siedendem Methylalkohol gelöst, die Lösung auf etwa 22° abgekühlt und zu ihr langsam 1,8 g frisch destilliertes Phenylhydrazin gegeben, wobei

die Temperatur der Flüssigkeit bis auf etwa 60° steigt. Sie wird dann in einem Schälchen im Vakuum über Schwefelsäure vollständig eingetrocknet und die abgeschiedene Kristallmasse zur Reinigung aus ziemlich viel siedendem Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der trockenen Verbindung liegt bei 86—87°.

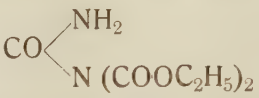
0,1156 g Subst.: 0,2537 g CO_2; 0,0700 g H_2O.
0,1100 g Subst.: 14,6 ccm N (20°, 760 mm).
Für $C_9H_{12}O_2N_2$:
Ber.: C 60,00; H 6,66; N 15,55.
Gef.: C 59,84; H 6,77; N 15,11.

Der Ester bildet lange Prismen, die mit 1 Mol. H_2O kristallisieren und dann bei 79—80° schmelzen. Durch längeres Stehen im Vakuum über Schwefelsäure verliert er das Kristallwasser und schmilzt dann bei 86—87°. In Alkohol ist er leicht löslich.

Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf den Cyanimidodicarbonsäurediäthylester. Entstehung von Allophansäureäthylester.

2 g des Esters werden am Rückflußkühler mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1,08) zwei Stunden lang gekocht und die Reaktionsflüssigkeit auf 0° abgekühlt. Hierbei scheidet sich Allophansäureäthylester als weißer, kristallinischer Niederschlag ab, der filtriert und aus siedendem Wasser umkristallisiert wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°.

Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf den Cyanimidodicarbonsäureester. Bildung des Harnstoffs:



5 g des feingepulverten Diäthylesters werden mit 9 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) bis zur Lösung geschüttelt. Man läßt dann die Flüssigkeit über Nacht im Eisschrank und darauf kurze Zeit in einer Kältemischung stehen, dekantiert und bringt die ausgeschiedenen kompakten, glänzenden Prismen auf Ton. Die Ausbeute beträgt 3,5 g (64 %).

Zur Analyse wurde die Substanz aus wenig siedendem Methylalkohol umkristallisiert:

0,1723 g Subst.: 0,2594 g CO_2; 0,0931 g H_2O.
0,1621 g Subst.: 18,7 ccm N (16°, 764 mm).

Für $C_7H_{12}O_5N_2$:
Ber.: C 41,17; H 5,88; N 13,72.
Gef.: C 41,06; H 6,05; N 13,45.

Der unsymmetrische Dicarboxäthylharnstoff bildet glänzende Prismen von schwach süßem Geschmack. Er schmilzt bei 86—87°, ist in Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich und zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser. Verdünnte Salz- und Schwefelsäure wirken nicht auf ihn ein.

Zweites Verfahren zur Darstellung von unsymmetrischem Dicarboxäthylharnstoff.

5 g des Diäthylesters werden mit 3 g konzentrierter

Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) übergossen. In dem Maße, wie sich der Ester zu einer syrupdicken, gelben Flüssigkeit löst, tritt Erwärmung ein, die, sobald die Temperatur über 40° steigt, durch kurzes Kühlen des Gefäßes in Eiswasser vermindert werden muß. Nach drei Stunden wird der von zahlreichen Bläschen durchsetzte Inhalt mit Eisstückchen verrieben, wobei sich die neue Verbindung als eine weiße Kristallmasse abscheidet, die auf Ton abgepreßt wird. Die Ausbeute beträgt 4,5 g (82 %).

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus wenig siedendem Methylalkohol umkristallisiert.

0,1421 g Subst.: 0,2147 g CO_2; 0,0767 g H_2O.
0,1301 g Subst.: 15 ccm N (15°, 763 mm).

Für $C_7H_{12}O_5N_2$:
Ber.: C 41,17; H 5,88; N 13,72.
Gef.: C 41,21; H 6,04; N 13,49.

Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Dicarboxäthylharnstoff.

1 g Substanz wird mit 2 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,91) übergossen. Unter Erwärmung entsteht alsbald eine klare Lösung, aus der sich nach zwei Stunden kleine, nadelförmige Kristalle von Allophansäureäthylester auszuscheiden beginnen. Nach 24stündigem Stehen werden sie abfiltriert, auf Ton gebracht und aus siedendem Wasser umkristallisiert. Sie schmelzen bei 192°.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Dicarboxäthylharnstoff.

2 g Substanz werden im Einschlußrohr mit 7—8 ccm trockenem, flüssigem Ammoniak 24 Stunden digeriert. Der Inhalt des Rohres besteht alsdann aus einer wasserhellen Flüssigkeit und einigen darin befindlichen Kristallen. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks bleibt eine kristallinische Masse zurück, die aus Allophansäureäthylester besteht.

Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf den Cyanimidodicarbonsäuredimethylester. Bildung von Dicarboxymethylharnstoff:

4 g feingepulverter Dimethylester werden mit 28 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) solange geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Man läßt diese dann über Nacht im Einschrank und vor der Weiterverarbeitung kurze Zeit in einer Kältemischung stehen, dekantiert und bringt die ausgeschiedene weiße Kristallmasse auf Ton. Die Ausbeute beträgt 3,5 g.

Zur Reinigung wurde die Substanz aus viel siedendem Methylalkohol umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1500 g Subst.: 0,1886 g CO_2; 0,0623 g H_2O.
0,1464 g Subst.: 20,1 ccm N (18°; 759 mm).

Für $C_5H_8O_5N_2$:
Ber.: C 34,10; H 4,55; N 15,91.
Gef.: C 34,29; H 4,65; N 15,75.

Der unsymmetrische Dicarboxymethylharnstoff ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Aus siedendem Methylalkohol kristallisiert er in feinen weißen Nadeln, die unter Zersetzungserscheinungen bei 137—138° schmelzen. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf den unsymmetrischen Dicarboxymethylharnstoff.

1,75 g Substanz werden im Einschlußrohr mit 3—4 ccm trockenem, flüssigem Ammoniak 24 Stunden digeriert. Der Inhalt des Rohres besteht dann aus einer weißen Kristallmasse, über der sich eine wasserhelle Flüssigkeit befindet. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks wird das Reaktionsprodukt, das nunmehr salbenartige Konsistenz zeigt, aus siedendem Wasser umkristallisiert. Die Kristalle schmelzen bei 210—211° unter Zersetzung. Die Ausbeute beträgt 0,6 g.

Der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften der Substanz weisen auf Allophansäuremethylester hin. Dieser Hinweis wurde bestätigt durch die Stickstoffbestimmung:

0,1219 g Subst.: 24,6 ccm N (18°, 762 mm).

Für $C_3H_6O_3N_2$:

Ber.: N 23,73.

Gef.: N 23,27.

Die von den Kristallen an der Saugpumpe abfiltrierte wässerige Flüssigkeit wird zunächst auf dem Wasserbade konzentriert und dann im Vakuum über Schwefelsäure eingetrocknet. Dabei bleibt eine weiße Kristallmasse zurück, deren größter Teil in kaltem Wasser leicht löslich ist. Der ungelöst bleibende Teil schmilzt bei 210—211° unter Zersetzung und besteht aus Allophansäuremethylester. Die wässerige Lösung scheidet beim Eindunsten kleine, farblose, kompakte Kristalle aus, die, aus wenig siedendem Alkohol umkristallisiert, bei 132° schmelzen. Durch den Mischschmelzpunkt wurde ihre Identität mit Harnstoff bestätigt.

Alkylierung des Cyanamids mit Dimethylsulfat.

a) Bildung von Isotrimethylmelamin.

10 g Cyanamid werden in 20 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung 25 ccm 30prozentiger Natronlauge und 30 g Dimethylsulfat gegeben. Das Gemisch wird hierauf unter zeitweisem Kühlen durch Eiswasser, wenn die Temperatur über 40° steigt, kräftig geschüttelt, bis alles Dimethylsulfat verbraucht ist. Schon nach ½stündigem Stehen scheiden sich aus der noch warmen Flüssigkeit feine glänzende Nadeln aus. Nach 24 Stunden werden die Kristalle an der Saugpumpe filtriert, auf dem Filter mit wenig kaltem Wasser aus-

gewaschen, aus siedendem Wasser umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 3 g.

0,1777 g Subst.: 0,2790 g CO_2; 0,1160 g H_2O.
0,1778 g Subst.: 74,2 ccm N (14°, 768 mm).

Für $C_6H_{12}N_6$:
Ber.: C 42,85; H 7,14; N 49,99.
Gef.: C 42,82; H 7,31; N 49,37.

Das Isotrimethylmelamin bildet glänzend weiße Nadeln, die in kaltem Alkohol und Wasser schwer, in siedendem ziemlich leicht löslich sind. Die lufttrockene Substanz schmilzt, schnell erhitzt, bei 123—124° zusammen, wird wenige Grade höher wieder fest und schmilzt dann bei 179°.

b) Entstehung von Dimethylcyanamid neben Isotrimethylmelamin.

5 g Cyanamid werden in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 15 g Dimethylsulfat versetzt, und unter guter Kühlung durch Eis 12,5 ccm 30prozentiger Natronlauge in kleinen Portionen zugegeben und kräftig geschüttelt. Nach $1^1/_2$ Stunden ist alles Dimethylsulfat verbraucht. Das Reaktionsprodukt wird dann zweimal mit großen Mengen Aether ausgezogen. In der Regel beginnt die Ausscheidung des Isotrimethylmelamins schon vor dem zweiten Ausäthern. Dies wird gleichwohl durchgeführt, die ätherische Lösung filtriert und mit der beim ersten Ausschütteln erhaltenen vereinigt.

Bei längerem Stehen scheidet sich aus der alkalischen Flüssigkeit das Isotrimethylmelamin vollständig aus. Der

Niederschlag wird auf Ton gebracht und aus siedendem Wasser umkristallisiert. Er zeigt die oben erwähnten charakteristischen Schmelzpunktseigentümlichkeiten.

Die ätherische Lösung wird im Vakuum eingedunstet. Dabei bleibt das Dimethylcyanamid als schwach gelbgefärbtes Oel von charakteristischem, sehr unangenehmem Geruch zurück. Die Ausbeute beträgt 3 ccm.

Zur Analyse wurde das Oel zweimal bei 14 mm Druck fraktioniert und der zwischen 50 und 55° übergehende Anteil aufgefangen.

0,1976 g Subst.: 0,3713 g CO_2; 0,1536 g H_2O.

0,1076 g Subst.: 37,04 ccm N (15°, 753 mm).

Für $C_3H_6N_2$:

Ber.: C 51,43; H 8,57; N 40,00.

Gef.: C 51,24; H 8,69; N 39,73.

c) Darstellung von Dimethylcyanamid.

20 g Cyanamid werden in 24 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 120 g Dimethylsulfat versetzt und unter beständigem Schütteln 100 ccm 30prozentiger Natronlauge in 3—4 Portionen hinzugefügt. Steigt hierbei die Temperatur höher als etwa 40—45°, so muß man das Gemisch durch Eiswasser abkühlen. Wenn alles Dimethylsulfat verbraucht ist, was nach ungefähr $^1/_2$ Stunde der Fall zu sein pflegt, wird die alkalische Flüssigkeit mit großen Mengen Aether zweimal ausgezogen, die ätherische Lösung im Wasserbad bei 20° C verdampft und das zurückbleibende Oel im Vakuum unter 14 mm Druck fraktioniert. Der bei 50—55° übergehende Anteil wird aufgefangen. Die Ausbeute beträgt 7,5 g.

Mit Rücksicht auf den vorhergehenden Versuch erschien es statthaft, sich mit einer Stickstoffbestimmung zu begnügen:

0,1543 g Subst.: 53,2 ccm N (15°, 753 mm).

Für $C_3H_6N_2$:

Ber.: N 40,00.

Gef.: N 39,81.

Das Dimethylcyanamid ist ein farbloses Oel von charakteristischem, widerwärtigem Fäulnisgeruch und deutlich alkalischer Reaktion. Es siedet unter 14 mm Druck bei 52°. Von Aether, kaltem Wasser, Alkohol und Aceton wird es unverändert aufgenommen. Es zeigt keine Neigung zur freiwilligen Polymerisation.

Salzsaures Dimethylcyanamid:

$NC.N(CH_3)_2.2HCl + H_2O$.

1,8 g Dimethylcyanamid werden mit 12 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1,08) versetzt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Nach mehrtägigem Stehen ist fast die ganze Flüssigkeitsmenge zu langen weißen Nadeln erstarrt. Die Kristalle werden auf Ton gebracht und aus viel siedendem Aceton umkristallisiert. Die lufttrockene Substanz schmilzt bei 76—77°.

0,1673 g Subst.: 0,1371 g CO_2; 0,0934 g H_2O.

0,1229 g Subst.: 17,7 ccm N (17°, 776 mm).

0,0373 g Subst. verbrauchten 4,65 ccm einer $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung.

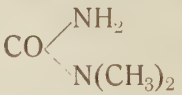
Für $C_3H_{10}ON_2Cl_2$:

Ber.: C 22,36; H 6,21; N 17,39; Cl 44,10.

Gef.: C 22,35; H 6,24; N 17,00; Cl 44,20.

Das salzsaure Dimethylcyanamid bildet sehr feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 76—77°. Durch längeres Stehen im Vakuum über Schwefelsäure verliert es das Kristallwasser und schmilzt dann bei 121—122°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Aceton, noch schwerer in Essigester.

Ueberführung von Dimethylcyanamid in Dimethylharnstoff:



7,2 g Dimethylcyanamid werden mit 20,2 ccm 50prozentiger Schwefelsäure kräftig durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit tritt Erwärmung ein, und die Temperatur steigt langsam bis auf etwa 92°. Nachdem die Flüssigkeit wieder erkaltet ist, wird sie mit 33prozentiger Kalilauge genau neutralisiert und auf dem Wasserbade bis zur völligen Trockne eingedampft. Die Masse wird alsdann zweimal mit siedendem absoluten Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eingeengt und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Hierbei bleibt eine kristallinische Masse zurück, deren Menge 5 g beträgt.

Zur Reinigung wird die Substanz aus wenig siedendem Methylalkohol umkristallisiert.

0,1866 g Subst.: 0,2783 g CO_2; 0,1519 g H_2O.

0,1505 g Subst.: 40,2 ccm N (16°, 768 mm).

Für $C_3H_8ON_2$:

Ber.: C 40,91; H 9,09; N 31,82.

Gef.: C 40,68; H 9,11; N 31,33.

Der Dimethylharnstoff bildet große, kompakte, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 181—182°. Er schmeckt süß und ist in kaltem Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich; von Aether wird er kaum aufgenommen.

Vorstehende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin im Januar 1910 begonnen und im März 1911 zu Ende geführt. —

Es sei mir gestattet, Sr. Exzellenz Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Fischer für das meiner Arbeit entgegengebrachte Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Herrn Prof. Dr. O. Diels, der mir die Anregung zu der Arbeit gegeben und mich bei der Ausführung derselben stets auf das liebenswürdigste unterstützt und beraten hat, bin ich zu bleibendem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Friedrich Alexander Gollmann, wurde am 13. Juli 1881 zu Kreuzburg als Sohn des Kaufmanns J. Gollmann und seiner Gemahlin, geb. Rutsche, geboren; ich bin evangelischer Konfession. Bald nach meiner Geburt siedelten meine Eltern nach Berlin über. Hier besuchte ich nacheinander mehrere Schulen, zuletzt das Falk-Realgymnasium, an dem ich Ostern 1900 die Reifeprüfung ablegte.

Hierauf studierte ich an der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin acht Semester Chemie und Physik. Eine Unterbrechung fand das Studium durch die Ableistung des Dienstjahres als Einjährig-Freiwilliger und durch die beiden darauf folgenden Uebungen A. und B. Im Verlauf der Studienzeit legte ich die Verbandsprüfung ab und bestand die Diplom-Vorprüfung für die Fachrichtung der Chemie.

Im Oktober 1904 verließ ich die Hochschule, um mich auf der Königlichen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikulieren und bei der philosophischen Fakultät eintragen zu lassen.

Hier studierte ich dann noch vier Semester Naturwissenschaften und Mathematik. Mein Studium fand seinen Abschluß durch die Ablegung der Prüfung für das Lehramt an höheren Schulen am 25. Juni 1907.

Nach abgeleistetem Seminar- und Probejahr wurde ich Ostern 1910 als Oberlehrer angestellt. Wenige Monate zuvor hatte ich im I. Chemischen Institut meine Dissertation „Zur Kenntnis des Cyanamids“ begonnen. Es gelang mir, sie im März 1911 zu Ende zu führen. Die Promotionsprüfung bestand ich am 26. Oktober 1911.

Allen meinen Lehrern spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.